

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-54000

(P2000-54000A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl.

C 1 4 C 11/00

識別記号

F I

C 1 4 C 11/00

テマコード\* (参考)

4 F 0 5 6

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-226129

(22) 出願日 平成10年8月10日 (1998.8.10)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 前田 昌彦

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 上田 晶彦

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素樹脂塗装皮革

(57) 【要約】

【課題】 汚れ除去性および耐溶剤性に優れ、しかも従来のウレタン樹脂塗装と同等の耐寒性および耐屈曲疲労性を有する塗装皮革を提供する。

【解決手段】 硬化反応性基を有する含フッ素樹脂と硬化剤とを含む含フッ素樹脂塗料を硬化して得られる塗膜を下塗り層を介してまたは介さずに皮革の最外層とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】、含フッ素樹脂塗膜を最外層に有する皮革であって、汚れ除去試験におけるJIS L 0805の汚染用グレースケールが4級以上でかつJIS K 6547記載のクロックメータ型摩擦試験機を使用した耐エタノール試験による含フッ素樹脂塗膜の欠落が50%以下である含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項2】 前記汚れ除去試験が、汚れとして口紅を用い、汚れ放置時間を30分間とし、汚れ除去剤として中性洗剤を用いて行なう請求項1記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項3】  $-5^{\circ}\text{C}$ で24時間放置したのち塗装面を外側にして折り畳む耐寒試験において、含フッ素樹脂塗膜に割れが生じない請求項1記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項4】 JIS K 6545記載のフレキシモータを用いて3万回屈曲する耐屈曲疲労試験において、含フッ素樹脂塗膜に割れが生じない請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項5】 含フッ素樹脂塗膜が $2\text{ g/m}^2$ 以上存在する請求項1～4のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項6】 含フッ素樹脂塗膜が、硬化反応性基を有する含フッ素樹脂と硬化剤とを含む硬化性含フッ素樹脂塗料の硬化物である請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項7】 硬化反応性基が、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、加水分解性シリル基、アミド結合、ウレタン結合および尿素結合の少なくとも1種である請求項6記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項8】 硬化反応性基が水酸基である請求項6記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項9】 水酸基を有する含フッ素樹脂の水酸基価が $200\text{ mg KOH/g}$ 以下である請求項8記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項10】 含フッ素樹脂がクロロトリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位、トリフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位、フッ化ビニリデン単位およびフッ化ビニル単位の少なくとも1種を有する重合体である請求項6～9のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項11】 硬化剤がイソシアネート化合物、アミノ樹脂、酸無水物、ポリシラン化合物、ポリエポキシ化合物またはイソシアネート基含有シラン化合物である請求項6～10のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項12】 皮革に直接含フッ素樹脂塗膜が形成されている請求項1～11のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項13】 皮革と含フッ素樹脂塗膜の間に下塗り層が形成されている請求項1～11のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項14】 下塗り層が、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂またはこれらの2種以上の混合物からなる非フッ素系塗膜である請求項13記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

【請求項15】 皮革の表面に下塗り層を介してまたは介さずに請求項6～11のいずれかに記載の硬化性含フッ素樹脂塗料を塗布し硬化させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革の製造法。

【請求項16】 下塗り層を介さずに皮革に直接硬化性含フッ素樹脂塗料を塗布する請求項15記載の製造法。

【請求項17】 皮革表面に下塗り層を形成したのち硬化性含フッ素樹脂塗料を塗布する請求項15記載の製造法。

【請求項18】 下塗り層塗膜が請求項14記載の非フッ素系塗膜である請求項17記載の製造法。

【請求項19】 建造物の内装品、車両の内装品、家具、靴、鞆類、衣料および皮革小物類に用いる請求項1～14のいずれかに記載の含フッ素樹脂塗装皮革。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は防汚性（汚れ除去性）、耐溶剤性に優れた含フッ素樹脂塗装皮革、製造法および該皮革を用いた皮革製品に関する。

【0002】

【従来の技術】皮革の表面仕上げ方法は、原料皮および皮革製品用途などにより多様であり、毛皮、スエードやヌバック等の起毛革および素上げ革の他は、仕上げ加工時に表面に樹脂塗膜が形成されている。この表面樹脂塗膜は皮革の表皮の保護や外観の美化のほか、汚れの浸み込みを防止したり、付着した汗や汚れを拭き取りやすくするために設けられている。

【0003】こうした皮革の表面塗膜材料としてはウレタン系樹脂、硝化綿ラッカー、カゼイン等のタンパク質、高級脂肪酸エステルワックスなどの非フッ素系樹脂が使用されている。その中でもウレタン系樹脂が塗膜密着性、柔軟性、透明性、耐屈曲性、耐寒性、耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性の点で優れており、多用されている。

【0004】しかし、従来の塗膜は親水性または親油性のいずれかであり、前者では泥、しょうゆなどの水性の汚れが、後者では皮脂、口紅、ボールペンなどの油性の汚れが付着しやすく、拭き取りなどによる除去を困難にしている。また、同じ理由で耐溶剤性も充分ではない。

【0005】一方、含フッ素樹脂塗膜は撥水撥油性、耐溶剤性に優れているが、一般に柔軟性に劣り、また皮革

あるいは下塗り塗膜との密着性に劣るため、高い柔軟性が要求される皮革用の塗膜としては実用的ではないと考えられていた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、皮革製品の風合いを活かし、さらに要求される諸機能、たとえば柔軟性、耐寒性、耐屈曲性などを維持したまま、防汚性（汚れ除去性）、耐溶剤性が改善された皮革原反および皮革製品を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは従来実用的ではないと考えられていた含フッ素樹脂塗料について検討し、試行錯誤を繰り返した結果、硬化反応性基を有する含フッ素樹脂を用いるときは前記の目的を達成し、従来にない防汚性と耐溶剤性を皮革に付与することができることを見出した。

【0008】すなわち本発明は、含フッ素樹脂塗膜を最外層に有する皮革であって、汚れ除去試験における J I S L 0805 の汚染用グレースケールが4級以上でかつ J I S K 6547 記載のクロックメータ型摩擦試験機を使用した耐エタノール性試験による含フッ素樹脂塗膜の欠落が50%以下である含フッ素樹脂塗膜皮革に関する。

【0009】本発明の好ましい皮革は、-5℃で24時間放置したのち塗装面を外側にして折り畳む耐寒性試験において、含フッ素樹脂塗膜に割れが生じず、また、J I S K 6545 記載のフレキシメータを用いて3万回屈曲したとき、含フッ素樹脂塗膜に割れが生じない。

【0010】含フッ素樹脂塗膜は2 g/m<sup>2</sup>以上の量で存在することが好ましい。

【0011】本明細書において用いる各種試験およびその結果はつぎの方法によって行ない、評価した。

#### 【0012】(1) 汚れ除去試験

白色牛革（下塗り層としてウレタン系樹脂塗膜を10 g/m<sup>2</sup>有する）にスプレーガン（アネスト岩田（株）製の小形スプレーガンW-88）を用いて所定量の被験塗料を塗装し、50℃で2分間かけて硬化させて塗装皮革を作製する。この塗装皮革に後述する汚れ物質を塗布し、30分間放置する。ついで後述する市販の汚れ除去剤を綿布に付け、塗装皮革に付着した汚れを5回軽く拭き、浮き上がってきた汚れを汚れ除去剤を含まない綿布で充分拭き取り、皮革表面に残った汚れの状態を J I S L 0805 の汚染用グレースケールと対照（目視）する。

【0013】J I S L 0805 の汚染用グレースケールは、汚染度が最も大きい「1」から最も小さい「5」までの間を「1-2」、「2」、「2-3」、「3」、「3-4」、「4」および「4-5」に分け、9段階で評価している。

#### 【0014】汚れ物質

#### 汚れの種類

口紅：日本コルマー（株）より入手した「カリフォルニアカラーズNo. 4」

マスタード：キュービー（株）製ホットドック用

ボールペン：三菱鉛筆（株）製の油性ボールペン（黒）

ソフトステンレスSA-S

#### 汚れ除去剤

洗浄剤：ライオン（株）製の中性合成洗剤「ママローヤルナチュール」の30重量%希釈水溶液

革用クリーナー：サンエッチ（株）製の「メルシークリーナー」

#### 【0015】(2) 耐エタノール試験

濃紺色牛革（下塗り層としてウレタン系樹脂塗膜を20 g/m<sup>2</sup>有する）にスプレーガン（汚れ除去試験に用いたものと同じ）を用いて所定量の被験塗料を塗装し、50℃で2分間かけて硬化させて塗装皮革を作製する。この塗装皮革の塗装面に75重量%エタノール水溶液を数滴載せ、3分間放置したのち紙で吸い取る。直ちに J I S K 6547 記載のクロックメータ型摩擦試験機を用いて乾いた白綿布でエタノール液滴が載っていた皮革表面を5回摩擦し、欠落した塗膜の面積の割合を目視で判定する。

#### 【0016】(3) 耐寒試験

前記汚れ除去試験と同様にして作製した塗装白色牛革を-5℃の冷蔵庫中に24時間保持したのち取り出し、直ちに塗装面を外側にして折り畳む。折り畳んだ状態で赤色の水性インクを折り畳んだ箇所に塗布し直ちに軽く拭き取ったのち広げ、塗膜割れ（割れがあれば赤色の筋となって現われる）の有無を目視で判定する。

#### 【0017】(4) 耐屈曲疲労試験

前記汚れ除去試験と同様にして作製した塗装白色牛革を J I S K 6545 記載のフレキシメータを用いて3万回屈曲したのち、屈曲部に赤色の水性インクを塗布後直ちに拭き取り、塗膜の割れ（割れがあれば赤色の筋となって現われる）の有無を目視で判定する。

【0018】かかる本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は、硬化反応性基を有する含フッ素樹脂と硬化剤からなる硬化性含フッ素樹脂塗料を皮革に下塗り層を介してまたは介さずに塗装し硬化させることによって製造できる。

【0019】硬化反応性基を有する含フッ素樹脂（以下、「硬化性含フッ素樹脂」という）の硬化反応性基としては、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、加水分解性シリル基、アミド結合、ウレタン結合および尿素結合の少なくとも1種が好ましく、特に水酸基が好ましい。また、水酸基含有含フッ素樹脂の水酸基価は200 mg KOH/g 以下であるのが好ましい。

【0020】硬化性含フッ素樹脂の主鎖を構成する繰返し単位としては、クロロトリフルオロエチレン単位、テトラフルオロエチレン単位、トリフルオロエチレン単

位、ヘキサフルオロプロピレン単位、フッ化ビニリデン単位およびフッ化ビニル単位の少なくとも1種を有する重合体が好ましい。

【0021】また、用いる硬化剤としては、イソシアネート化合物、アミノ樹脂、酸無水物、ポリシラン化合物、ポリエポキシ化合物またはイソシアネート基含有シラン化合物があげられる。

【0022】前記のように、含フッ素樹脂塗膜は下塗り層を介してまたは介さずに皮革表面に形成してよいが、下塗り層を介する場合はアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂またはこれらの2種以上を下塗り層の材料として用いることが好ましい。

【0023】本発明はさらに前記の含フッ素樹脂塗装皮革を有する各種の皮革製品、たとえば車輻や建造物の内装品、家具、靴、鞆類、衣料、皮革小物類などに関する。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の含フッ素樹脂塗装皮革の最外層を形成している含フッ素樹脂塗膜は、硬化反応性基を有する硬化性含フッ素樹脂と硬化剤とを含む硬化性含フッ素樹脂塗料を塗布し硬化させることによって得られる。

【0025】硬化性含フッ素樹脂の硬化反応性基としては前記のとおり、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、加水分解性シリル基（たとえばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基など）、アミド結合、ウレタン結合および尿素結合があげられ、特に樹脂安定性および硬化反応性の点から水酸基が好ましい。水酸基は水酸基価が200mg KOH/g以下となるように導入するのが塗装皮革の風合いや耐屈曲性の点から好ましい。

【0026】具体的には、たとえば特公昭60-21686号、特開平3-121107号、特開平4-279612号、特開平4-28707号、特開平2-232221号などに記載されている硬化性含フッ素樹脂があげられる。分子量としては数平均分子量（GPCによる）が1,000~500,000、特に1,500~100,000であるのが、硬化性、塗装作業性の点から好ましい。

【0027】クロロトリフルオロエチレン（CTFE）単位、テトラフルオロエチレン（TFE）単位、トリフルオロエチレン（TrFE）単位、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）単位、フッ化ビニリデン（VDF）単位またはフッ化ビニル（VF）単位を好ましくは20モル%以上含むものがあげられ、特に耐汚染性および溶剤への溶解性の点から20~60モル%含むものが好ましい。

【0028】市販品としては、たとえば有機溶剤型の含

フッ素樹脂塗料であるダイキン工業（株）製のゼッフルGK（商品名）シリーズ、旭硝子（株）製のルミフロン（商品名）シリーズ、セントラル硝子（株）製のセフラコート（商品名）シリーズ、大日本インキ化学工業（株）製のフルオネート（商品名）シリーズ、東亜合成（株）製のザフロン（商品名）シリーズなどが使用可能である。

【0029】また、硬化性含フッ素樹脂は他の樹脂とブレンドしてもよく、たとえばスチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキッド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂（たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体など）、ケトン樹脂、石油樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類の塩素化物、シリカゲルやケイ酸などの無機系樹脂、前記本発明の硬化性含フッ素樹脂以外の各種フッ素樹脂（たとえばテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンの単独重合体またはこれらと他の単量体との共重合体など）などの1種または2種以上とブレンドできるが、これらのみに限定されるものではない。

【0030】本発明に用いる硬化性含フッ素樹脂塗料のもう一方の成分である硬化剤は、前記硬化反応性基と反応して含フッ素樹脂を硬化させるものであればよく、たとえばイソシアネート化合物やアミノ樹脂類、酸無水物類、ポリシラン化合物、ポリエポキシ化合物、イソシアネート基含有シラン化合物などが通常用いられる。

【0031】前記イソシアネート化合物の具体例としては、たとえば2,4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、n-ペンタン-1,4-ジイソシアネート、これらの三量体、これらのアダクト体やビュレット体、これらの重合体で2個以上のイソシアネート基を有するもの、さらにブロック化されたイソシアネート類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】前記アミノ樹脂類の具体例としては、たとえば尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂のほか、メラミンをメチロール化したメチロール化メラミン樹脂、メチロール化メラミンをメタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類でエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

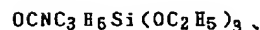
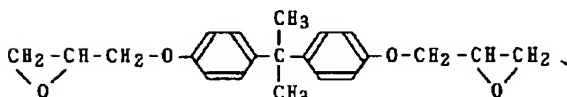
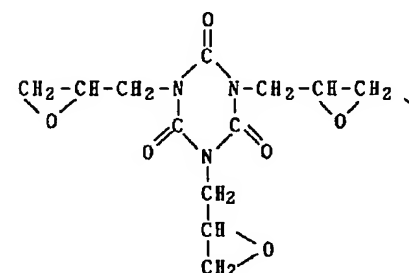
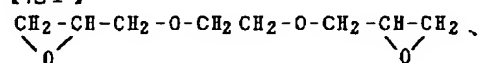
【0033】酸無水物類の具体例としては、たとえば無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】ポリシラン化合物としては、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基およびSiOH基から選ばれる2個以上の基を有する化合物またはそれらの縮合物であり、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報などに記載されているものを使用できる。具体例としてはジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジイソプロポキシジバレロキシシラン、テトラシラノールなどがあげられる。

【0035】ポリエポキシ化合物やイソシアネート基含有シラン化合物としては、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報などに記載されているものを使用できる。好適な例としては、たとえば

【0036】

【化1】



【0037】などがあげられる。

【0038】硬化剤の配合量は、前記硬化性含フッ素樹脂中の硬化反応性基1当量に対して0.1~5当量、好

ましくは0.5~1.5当量である。塗膜は通常0~200℃で数秒間ないし10日間程度で硬化させることができる。

【0039】本発明で用いる塗料には、さらに各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、通常の硬化促進剤、顔料、顔料分散剤、染料、レベリング剤、消泡剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、増粘剤などがあげられる。

【0040】硬化促進剤としては、たとえば有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物、有機チタネート化合物、アミン系化合物、オクチル酸鉛などがあげられる。

【0041】硬化促進剤は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】硬化促進剤の配合割合は含フッ素樹脂100重量部に対して $1.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.0 \times 10^{-2}$ 重量部程度が好ましく、 $5.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.0 \times 10^{-3}$ 重量部程度がさらに好ましい。

【0043】顔料の具体例としては、たとえば酸化チタン、炭酸カルシウムもしくはカーボンブラックなどの無機顔料；フタロシアニン系、キナクリドン系もしくはアゾ系などの有機顔料などがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。顔料の添加量は通常含フッ素樹脂に対して約200重量%までである。

【0044】本発明において塗料は、有機溶剤型塗料、水分散型塗料、非水分散型ディスパーションなどの態様に調製できるが、染料の保存安定性および硬化反応性の点から有機溶剤型塗料が好ましい。

【0045】有機溶剤型塗料とする場合の溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；プロピレングリコールメチルエーテルなどのアルコール類；ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素類；これらの混合溶媒などがあげられる。樹脂濃度は1~95重量%、好ましくは5~70重量%である。

【0046】本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は、前記の硬化性含フッ素樹脂塗料を皮革に直接または下塗り層を介して塗装して硬化させることによって得られる。

【0047】用いる下塗り層としては従来皮革用の下塗り層として用いられているものを使用でき、たとえばアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸

ビニル系樹脂またはこれらの2種以上の混合物からなる塗料を塗装することによって形成する。下塗り層を形成することにより平滑性、外観の均一性が向上する。特に好ましい下塗り用の塗料はウレタン系樹脂またはアクリル系樹脂である。下塗り層の塗膜量は用途、原料皮の種類、皮革の表面状態などによって1~100 g/m<sup>2</sup>の範囲で適宜選定すればよい。

【0048】本発明の塗装皮革の最外層を形成する含フッ素硬化塗膜の塗膜量は、用途、原料皮の種類、皮革の表面状態などによって塗布量（固形分）として2 g/m<sup>2</sup>以上適宜選定すればよい。

【0049】塗装方法は、前記の膜厚を与える方法であれば特に制限されず、たとえばスプレー塗装、刷毛塗り、カーテン塗装、ロール塗装などが採用できる。

【0050】塗膜の硬化方法は、硬化剤や硬化促進剤の種類、塗装量、皮革の用途などによって異なるが、たとえば（1）室温で5日間放置する方法、（2）50℃熱風乾燥機内に2分間放置する方法、（3）赤外線加熱機により10秒間加熱する方法などが例示できる。

【0051】被塗装物である皮革は由来動物、加工方法、使用目的などに限定されず、種々の皮革が使用できる。皮革としては、たとえば由来動物では牛、羊、山羊、豚、馬、カンガルー、鹿など、また表面状態では銀付き革、銀磨り仕上げ革、ガラス張り革、型押し革、シュリンク革、エナメル革などが例示できる。

【0052】本発明における含フッ素硬化塗膜は透明性に優れたものであり皮革に直接塗装した場合または透明な下塗り層を介して塗装した場合、皮革の表面模様を活かすことができる。また、下塗り層に顔料を配合して下塗り層を着色した場合、あるいは硬化性含フッ素樹脂塗料に顔料を配合して着色した場合、顔料の色合いを彩やかに映し出すことができる。このように本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は、防汚性や耐溶剤性、耐寒性、耐屈曲疲労性に優れるだけでなく意匠性にも優れている。

【0053】したがって、本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は各種の皮革製品に加工できる。

【0054】たとえば建造物の内装品；自動車のシート、ヘッドレスト、アームレスト、ステアリング、ドア内張り、天井内張り、航空機のシート、機内内張り、鉄道車両のシート、船舶のシートなどの車輦の内装品；ソファ、リビングチェア、ダイニングチェア、テーブルなどの皮革家具；ブーツ、パンプス、紳士ビジネスシューズ、スポーツシューズ、安全靴などの革靴；ランドセル、ハンドバッグ、ショルダーバッグ、ポーチ、ボストンバッグ、リュックサックなどの皮革鞄類；スカート、コート、パンツ、ジャケット、ライダースーツ、スキーウェア、手袋、帽子などの皮革衣料；財布、ベルト、時計バンド、手帳、馬具、ブックカバーなどの皮革小物類；および手芸用原反などに加工できる。なお、皮革製品の作製は、本発明の塗装皮革を裁断縫製してもよ

いし、皮革製品の形にしたのち塗装してもよい。

【0055】

【実施例】つぎに本発明の含フッ素樹脂塗装皮革を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限られるものではない。なお、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」である。

【0056】実施例1

白色牛革（クロムなめしステア銀付き革）に市販の皮革下塗り用ウレタン系樹脂塗料をスプレーガンにより塗装し、10 g/m<sup>2</sup>の塗膜量の下塗り層を形成した。別途、ゼッフルGK500（ダイキン工業（株）製の水酸基を硬化反応性基とするTFE系樹脂塗料：樹脂固形分の水酸基価60 mg KOH/g、酸価0 mg KOH/g）100部にコロネートHX（日本ポリウレタン工業（株）製のヘキサメチレンジイソシアネート系硬化剤）11部（NCO/OH=1）を配合し、酢酸ブチル400部に分散させて硬化性含フッ素樹脂塗料を調製した。

【0057】この塗料を白色牛革の下塗り層上にスプレーガンにより塗装し、50℃で2分間硬化させて塗膜量2および10 g/m<sup>2</sup>（固形分）の含フッ素樹脂塗膜を最外層に有する本発明の含フッ素樹脂塗装皮革を作製した。

【0058】得られた含フッ素樹脂塗装白色皮革について、前記の汚れ除去試験、耐寒試験および耐屈曲疲労試験を行なった。結果を表1に示す。

【0059】また、皮革として濃紺色牛革（クロムなめしステア銀付き革：下塗り層としてウレタン系樹脂塗膜を10 g/m<sup>2</sup>有する）を用いたほかは前記白色牛革の塗装と同様にして本発明の含フッ素樹脂塗装皮革を得た。

【0060】この含フッ素樹脂塗装濃紺色皮革を用いて前記耐エタノール試験を行なった。結果を表1に示す。

【0061】実施例2~13

硬化性含フッ素樹脂と硬化剤を表2に示す樹脂に代えNCO/OH=1で配合したほかは実施例1と同様にして含フッ素樹脂塗装白色牛革および含フッ素樹脂塗装濃紺色牛革を作製し、汚れ除去試験、耐寒試験、耐屈曲疲労試験および耐エタノール試験に供した。結果を表2に示す。

【0062】なお、用いた樹脂はつぎのものである。

【0063】

ゼッフルGK-510：ダイキン工業（株）製の水酸基含有TFE系樹脂塗料。樹脂固形分の水酸基価60 mg KOH/g、酸価9 mg KOH/g。

ゼッフルGK-550：ダイキン工業（株）製の水酸基含有TFE系樹脂塗料。樹脂固形分の水酸基価95 mg KOH/g、酸価0 mg KOH/g。

ルミフロンLF-200：旭硝子（株）製の水酸基含有CTFE系樹脂塗料。樹脂固形分の水酸基価53 mg KOH/g、酸価0 mg KOH/g。

タケネートD-177N：武田薬品工業（株）製のヘキサメチレンジイソシアネート系硬化剤。

コロネート2094：日本ポリウレタン工業（株）製のヘキサメチレンジイソシアネート系硬化剤。

【0064】比較例1

実施例1において含フッ素樹脂塗料に代えて非フッ素系の市販皮革仕上げ用ウレタン樹脂塗料を用いたほかは同様にして比較用のウレタン樹脂塗装白色牛革およびウレタン樹脂塗装濃紺色牛革を作製し、汚れ除去試験、耐寒

試験、耐屈曲疲労試験および耐エタノール試験を行なった。結果を表1に示す。

【0065】比較例2、3

硬化性含フッ素樹脂と硬化剤およびその配合比と塗布量を表2に示すように変えたほかは実施例1と同様にして含フッ素樹脂塗装白色牛革および含フッ素樹脂塗装濃紺色牛革を作製し試験を行なった。結果を表2に示す。

【0066】

【表1】

表 1

最外層用の塗料		実施例1		比較例1	
		含フッ素樹脂（ゼッフル GK-500） 硬化剤（コロネートHX）		市販皮革仕上げ用 ウレタン樹脂塗料	
塗布量（g/m <sup>2</sup> 固形分）		2	10	2	10
汚 れ 除 去 試 験	口紅／洗浄剤	4-5	5	3-4	3-4
	口紅／革用クリーナー	4-5	5	3	3-4
	マスタード／洗浄剤	4	5	3-4	3-4
	マスタード／革用クリーナー	4-5	5	3-4	3-4
	ボールペン／洗浄剤	4	4	3	3
	ボールペン／革用クリーナー	5	5	3-4	3-4
耐エタノール試験 （塗膜の欠落割合％）		50	0	100	90
耐寒試験（塗膜の割れ）		なし	なし	なし	なし
耐屈曲疲労試験（塗膜の割れ）		なし	なし	なし	なし

【0067】

【表2】

表 2

		実施例												比較例	
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	2	3
用いた含フッ素樹脂		ゼッフル GK-510		ゼッフル GK-550		ルミフロン LF-200		ゼッフル GK-510		ゼッフル GK-550		ルミフロン LF-200		ゼッフル GK-510	ゼッフル GK-550
用いた硬化剤		チキネート D-177N	コロネート 2094	チキネート D-177N	コロネート 2094	チキネート D-177N	コロネート 2094	チキネート D-177N	コロネート 2094	チキネート D-177N	コロネート 2094	チキネート D-177N	コロネート 2094	コロネート 2094	チキネート D-177N
配合比	当量 (NCO/OH)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10
	塗布量 (g/m <sup>2</sup> 面形分)	2	2	2	2	2	2	10	10	10	10	10	10	0.5	10
汚れ除去試験	口紅/洗浄剤	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	5	5	5	5	3-4	4
	ボールペン/ 革用クリーナー	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	5	4-5	5	4-5	4-5	4-5	3-4	4
耐エタノール試験 (塗膜の欠落割合%)		25	25	25	25	50	50	0	0	0	0	0	10	75	50
耐寒試験 (塗膜の割れ)		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
耐屈曲疲労試験 (塗膜の割れ)		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり

【0068】表1、2から明らかなように本発明の含フッ素樹脂塗装皮革では各種汚れに対し汚れ除去性が向上している。

【0069】また、耐寒性、耐屈曲性を維持し、耐溶剤性も改善されている。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、塗装皮革の最外層を硬化性の含フッ素樹脂で形成することで、汚れ除去性および耐溶剤性（エタノール）性が向上し、含フッ素樹脂の使用で懸念される耐寒性および耐屈曲疲労性も従来のウレタン樹脂塗装のレベルを維持することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F056 AA01 BB12 CC07 CC43 CC64  
CC65 CC66 CC69 DD44 FF01  
FF19 GG01 GG02 GG03